

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044450

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.Cl.

A61K 7/42  
A61K 7/00  
A61K 7/02  
A61K 7/48  
C01B 33/113  
C09K 3/00

(21)Application number : 10-242486

(71)Applicant : NARIS COSMETICS CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.1998

(72)Inventor : IHARA MIKITO  
WASHIO YUTAKA  
TANAKA HIROSHI

## (54) COMPOSITE POWDER CONTAINING ULTRAVIOLET LIGHT ABSORBER AND COSMETIC CONTAINING THE SAME FORMULATED THEREIN

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite powder treated so as not to elute an ultraviolet light absorber to the skin surface, to provide a method for producing the composite powder and to obtain a cosmetic having higher safety and containing the composite powder formulated therein.

SOLUTION: This composite powder containing an ultraviolet light absorber is produced by coating the surface of a powder with a metal oxide gel containing the ultraviolet light absorber. The metal oxide gel is prepared from a starting solution containing a metal alkoxide, e.g. tetraethoxysilane, water, an alcohol, an acid and the ultraviolet light absorber according to a sol-gel method. The composite powder containing the ultraviolet light absorber is formulated in a cosmetic in the same manner as that of a usual cosmetic to afford a cosmetic having higher safety.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-44450

(P2000-44450A)

(43)公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>8</sup> (参考)
A 61 K	7/42	A 61 K	4 C 0 8 3
	7/00		7/00
	7/02		B 4 G 0 7 2
	7/48		P
C 01 B	33/113	C 01 B 33/113	Z
		審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 12 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-242486

(22)出願日 平成10年7月24日 (1998.7.24)

(71)出願人 591230619

株式会社ナリス化粧品

大阪府大阪市福島区海老江1丁目11番17号

(72)発明者 伊原 幹人

大阪府大阪市福島区海老江1丁目11番17号

株式会社ナリス化粧品内

(72)発明者 鶴尾 豊

大阪府大阪市福島区海老江1丁目11番17号

株式会社ナリス化粧品内

(72)発明者 田中 弘

大阪府大阪市福島区海老江1丁目11番17号

株式会社ナリス化粧品内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線吸収剤含有複合粉体およびこれを配合した化粧料

(57)【要約】

【課題】 紫外線吸収剤が皮膚表面に溶出しないようにコーティングされた複合粉体およびその製造方法と、該複合粉体を配合したより安全性の高い化粧料を提供する。

【解決の手段】 粉体の表面を紫外線吸収剤を含有する金属酸化物ゲルで被覆し、またその金属酸化物ゲルが、例えばテトラエトキシシラン等の金属アルコキシド、水、アルコール、酸、紫外線吸収剤を含む出発溶液からゾルゲル法によって生成された紫外線吸収剤含有複合粉体である。この紫外線吸収剤含有複合粉体を、通常の粉体と同様に化粧料中に配合して、より安全性の高い化粧料とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉体の表面を紫外線吸収剤を含有する金属酸化物ゲルでコーティングすることを特徴とする紫外線吸収剤含有複合粉体。

【請求項2】 請求項1記載の粉体が、金属酸化物、粘土鉱物、有機粉体から選ばれたものであることを特徴とする紫外線吸収剤含有複合粉体。

【請求項3】 請求項1記載の紫外線吸収剤が、有機系の紫外線吸収剤から選ばれたものであることを特徴とする紫外線吸収剤含有複合粉体。

【請求項4】 請求項1記載の金属酸化物ゲルが、金属アルコキシド、水、アルコール、酸、紫外線吸収剤を含む出発溶液からゾルーゲル法によって生成したことを特徴とする紫外線吸収剤含有複合粉体。

【請求項5】 請求項1、請求項2、請求項3および請求項4記載の紫外線吸収剤含有複合粉体より選ばれる1種以上を配合することを特徴とする化粧料。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は複合粉体およびその製造方法、特にゾルーゲル法を用いて紫外線吸収剤を含有した金属酸化物ゲルで粉体の表面をコーティングした複合粉体およびその製造方法と、該複合粉体を配合したより安全性の高い化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、皮膚用化粧料、マイクロアッパー化粧料を中心に、紫外線吸収効果の付与が目的で、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機系の金属酸化物や、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のパラアミノ安息香酸誘導体、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル等のメトキシケイ皮酸誘導体、サリチル酸2-エチルヘキシル等のサリチル酸誘導体など、有機系の紫外線吸収剤の配合が一般的に行われている。

【0003】特に、無機系の酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物は、特有の紫外線散乱効果を有しており、安全性も高いため、サンスクリーン化粧料などによく使用されている。

【0004】また、近年、紫外線の皮膚に対する悪影響が問題視されており、多種多様の紫外線吸収剤を配合することによって紫外線による紅斑や日焼けを防止する化粧料が多く開発されるようになった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような紫外線吸収剤を配合した化粧料は、配合した紫外線吸収剤自体がマスキングされていないために、化粧時に直接皮膚に接すると、人によっては、一次刺激、累積刺激、アレルギー感作などを起こす恐れがあった。また、紫外線などによる化学反応で光毒性、累積刺激性を

起こす恐れもある。さらに、最近では、紫外線吸収剤の構成成分による内分泌搅乱作用の疑いもささやかれている。このため、使用に際しては、安全性に対する危惧が大きかった。

【0006】一方、紫外線吸収剤を高分子化あるいは高分子に固定化し、皮膚への吸収性を低下させ、安全性を高めた紫外線吸収性顔料（特開平5-194932）が提案されている。しかし、顔料表面にシランカップリング剤を介して化学結合させているために紫外線吸収剤本来の機能が損なわれる事が懸念される。また、紫外線吸収剤をそのまま用いるものと比べれば安全性は高いものの、やはり経済性の面で問題のあるものであった。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、紫外線吸収剤の皮膚表面への溶出を抑制するために紫外線吸収剤をコーティングした複合粉体およびその製造方法と、該複合粉体を配合したより安全性の高い化粧料を提供することである。

【0008】近年、微粒子や板状試料の表面に金属酸化物の薄膜をコーティングする手法として、ゾルーゲル法に強い関心が持たれている。ゾルーゲル法は、金属アルコキシドM(O<sub>n</sub>)<sub>n</sub> (M: 金属、R: アルキル基、n: 金属元素の酸化数) を加水分解、重締合させることによりゾル状態を経てゲル (M-O-M結合を有する無機ポリマー) 状態に変化させて、薄膜を作成する新しい合成法である。特に、高純度で均質性の高い薄膜を比較的低温で作成できるという優れた特徴を有しており、高価な装置を必要とせずに微粒子や複雑な形状の基板上にコーティングする際に有効である。

【0009】なお、ゾルーゲル法に関しては、無機基材に色素を含有した金属酸化物ゲルでコーティングする方法（特開平7-133211、特開平9-227114）が報告されているが、紫外線吸収剤を粉体にコーティングして皮膚表面への溶出を抑制し、紫外線吸収効果を高めた例は、今までにはなかった。

【0010】上記課題を解決するために、紫外線吸収剤含有複合粉体は、粉体の表面を紫外線吸収剤を含有する金属酸化物ゲルでコーティングすることを特徴とする。

【0011】また、紫外線吸収剤含有複合粉体は、無水ケイ酸、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄等の金属酸化物や、タルク、マイカ、セリサイト、カオリン等の粘土鉱物、ナイロン末、ポリエチレン末等の有機粉体の表面を紫外線吸収剤を含有する金属酸化物ゲルでコーティングすることを特徴とする。

【0012】また、紫外線吸収剤含有複合粉体は、金属酸化物ゲルが金属アルコキシド、水、アルコール、酸、紫外線吸収剤を含む出発溶液からゾルーゲル法によって生成したことを特徴とする。

【0013】また、化粧料は、紫外線吸収剤含有複合粉

体より選ばれる1種以上を配合することを特徴とする。

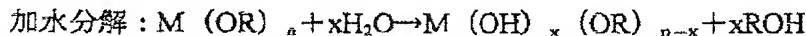
【0014】金属酸化物、粘土鉱物、有機粉体の大きさは化粧料の使用感や紫外線吸収能などの観点から、粒子径は小さいほど好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが望ましい。より具体的には、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ が好適である。

【0015】また、紫外線吸収剤を含有する金属酸化物ゲルの膜厚は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。膜厚が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合は、紫外線吸収剤が溶出しやすい。

【0016】金属アルコキシドは、 $M(OR)_n$ の一般式で表される。この金属アルコキシドの代表的なものとしては、 $Si(OR)_4$ である。 $Si$ 以外にも $Ti$ 、 $Al$ 、 $Zr$ なども挙げられるが、金属およびアルキル基の種類によって極めて多数の金属アルコキシドが挙げられる。また、これらの金属アルコキシドは、合成しようとする金属酸化物など、目的に応じて単独、または混合して用いることができる。

【0017】 $Si(OR)_4$ としては、例えば $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(iso-OCH_3)_4$ 、 $Si(tert-OC_3H_7)_4$ 、 $Si(sec-OC_3H_7)_4$ 等が挙げられるが、アルキル基はこれに限定されるものではない。

【0018】 $Ti(OR)_4$ としては、例えば $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(iso-O$



この加水分解の後で重縮合が起きるが、これには、次の脱水反応と脱アルコール反応の両方が考えられる。

脱水反応:  $-M-OH + H-O-M \rightarrow -M-O-M + H_2O$

脱アルコール反応:  $-M-OH + R-O-M \rightarrow -M-O-M + R-OH$

【0024】したがって、 $Si(OC_2H_5)_4$ の場合は、まず加水分解で $Si(OH)_4$ になり、この反応性に富む $Si(OH)_4$ は重縮合して $=Si-O-Si=$ のつながった $SiO_2$ 固体となる。

【0025】また、金属酸化物ゲルに含有され、金属酸化物、粘土鉱物、有機粉体等にコーティングされる紫外線吸収剤は、出発溶液に溶解する化合物が好適である。

【0026】紫外線吸収剤としては、一般に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のパラアミノ安息香酸誘導体、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル等のメトキシケイ皮酸誘導体、サリチル酸2-エチルヘキシル等のサリチル酸誘導体などが挙げられるが、紫外線吸収剤はこれに限定されるものではない。

【0027】

【作用】 本発明によれば、該複合粉体は、コーティングした金属酸化物ゲルに紫外線吸収剤が内包されている

$C_3H_7)_4$ 、 $Ti(tert-OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(sec-OC_3H_7)_4$ 等が挙げられるが、アルキル基はこれに限定されるものではない。。

【0019】 $Al(OR)_4$ としては、例えば $Al(OCH_3)_4$ 、 $Al(OC_2H_5)_4$ 、 $Al(iso-OCH_3)_4$ 、 $Al(tert-OC_3H_7)_4$ 、 $Al(sec-OC_3H_7)_4$ 等が挙げられるが、アルキル基はこれに限定されるものではない。

【0020】 $Zr(OR)_4$ としては、例えば $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(iso-OCH_3)_4$ 、 $Zr(tert-OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(sec-OC_3H_7)_4$ 等が挙げられるが、アルキル基はこれに限定されるものではない。

【0021】溶媒としては、主にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類が、また、金属化合物を溶解するエチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなども挙げられるが、溶媒はこれに限定されるものではない。

【0022】加水分解の触媒に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸などが挙げられるが、触媒はこれに限定されるものではない。

【0023】ゾルゲル法においては、下記の化学反応が起きている。

この加水分解の後で重縮合が起きるが、これには、次の脱水反応と脱アルコール反応の両方が考えられる。

脱水反応:  $-M-OH + H-O-M \rightarrow -M-O-M + H_2O$

脱アルコール反応:  $-M-OH + R-O-M \rightarrow -M-O-M + R-OH$

【0024】したがって、 $Si(OC_2H_5)_4$ の場合は、まず加水分解で $Si(OH)_4$ になり、この反応性に富む $Si(OH)_4$ は重縮合して $=Si-O-Si=$ のつながった $SiO_2$ 固体となる。

【0025】また、金属酸化物ゲルに含有され、金属酸化物、粘土鉱物、有機粉体等にコーティングされる紫外線吸収剤は、出発溶液に溶解する化合物が好適である。

【0026】紫外線吸収剤としては、一般に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のパラアミノ安息香酸誘導体、パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル等のメトキシケイ皮酸誘導体、サリチル酸2-エチルヘキシル等のサリチル酸誘導体などが挙げられるが、紫外線吸収剤はこれに限定されるものではない。

【0027】

【作用】 本発明によれば、該複合粉体は、コーティングした金属酸化物ゲルに紫外線吸収剤が内包されている

ので、紫外線吸収剤が直接皮膚に接する恐れがない。このため、紫外線吸収剤による皮膚刺激、または紫外線吸収剤と紫外線との化学反応の結果生ずる化合物による皮膚刺激を起こす恐れがない。

【0028】また、紫外線吸収剤が金属酸化物ゲルに内包されているので、汗や皮脂などによる皮膚表面への溶出を抑制することができる。このため、該複合粉体本来の紫外線吸収能を損なうことなく、通常の粉体と同様に化粧料中に配合して、より安全性の高い化粧料を提供できる。

【0029】

【実施例】 次に、該複合粉体を実際に作製し、実施例および比較例を挙げて、本発明の効果を確認した。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0030】金属アルコキシドとしてテトラエトキシシラン、溶媒としてエタノール、触媒として塩酸、紫外線吸収剤としてパラメトキシケイ酸2-エチルヘキシルもしくはパラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、コーティングする粉体として無水ケイ酸を用いた場合の実施例を以下に記載する。

【0031】【実施例】

実施例1

テトラエトキシシラン2.3g、エタノール45.6g、水2.0g、塩酸0.1g、パラメトキシケイ酸2

—エチルヘキシル25.0gを混合し、常温で1時間攪拌の後一昼夜以上静置し、コーティング液(75.0g)を得た。このコーティング液の全量(75.0g)をコーティングする粉体である無水ケイ酸25.0gに注ぎ、よく攪拌して、十分に無水ケイ酸表面を液で覆いスラリー状態とし、室温から徐々に温度を上げ60℃に保ち全体を乾燥し、紫外線吸収剤含有ゲル層を形成する。さらに温度を上げて150℃前後に1時間以上放置し、紫外線吸収剤含有ゲル層を無水ケイ酸表面に固着させ、エタノールで十分洗浄した後、減圧乾燥し、パラメトキシケイ酸2—エチルヘキシル含有シリカコーティング無水ケイ酸を得た。

## 【0032】実施例2

テトラエトキシシラン2.3g、エタノール45.6g、水2.0g、塩酸0.1g、パラジメチルアミノ安息香酸(MS51)(三菱化学株式会社製)、溶媒としてエタノール、紫外線吸収剤として

パラメトキシケイ酸2—エチルヘキシルもしくはパラジメチルアミノ安息香酸2—エチルヘキシル、コーティングする粉体として無水ケイ酸を用いた場合の実施例を以下に記載する。

## 【0034】実施例3

パリシロキサンオリゴマー1.25g、エタノール48.0g、水0.25g、パラメトキシケイ酸2—エチルヘキシル25.0gを混合し、常温で1時間攪拌の後一昼夜以上静置し、コーティング液(75.0g)を得た。このコーティング液の全量(75.0g)を無水ケイ酸25.0gに注ぎ、よく攪拌して、十分に無水ケイ酸表面を液で覆いスラリー状態とし、室温から徐々に温度を上げ60℃に保ち全体を乾燥し、紫外線吸収剤含有ゲル層を形成する。さらに温度を上げて150℃前後に1時間以上放置し、紫外線吸収剤含有ゲル層を無水ケイ酸表面に固着させ、エタノールで十分洗浄した後、減圧乾燥し、パラメトキシケイ酸2—エチルヘキシル含有シリカコーティング無水ケイ酸を得た。

## 【0035】実施例4

パリシロキサンオリゴマー1.25g、エタノール48.0g、水0.25g、パラジメチルアミノ安息香酸2—エチルヘキシル25.0gを混合し、常温で1時間攪拌の後一昼夜以上静置し、コーティング液(75.0g)を得た。このコーティング液の全量(75.0g)をコーティングする粉体である無水ケイ酸25.0gに注ぎ、よく攪拌して、十分に無水ケイ酸表面を液で覆いスラリー状態とし、室温から徐々に温度を上げ60℃に保ち全体を乾燥し、紫外線吸収剤含有ゲル層を形成する。さらに温度を上げて150℃前後に1時間以上放置し、紫外線吸収剤含有ゲル層を無水ケイ酸表面に固着させ、エタノールで十分洗浄した後、減圧乾燥し、パラジメチルアミノ安息香酸2—エチルヘキシル含有シリカコ

息香酸2—エチルヘキシル25.0gを混合し、常温で1時間攪拌の後一昼夜以上静置し、コーティング液(75.0g)を得た。このコーティング液の全量(75.0g)をコーティングする粉体である無水ケイ酸25.0gに注ぎ、よく攪拌して、十分に無水ケイ酸表面を液で覆いスラリー状態とし、室温から徐々に温度を上げ60℃に保ち全体を乾燥し、紫外線吸収剤含有ゲル層を形成する。さらに温度を上げて150℃前後に1時間以上放置し、紫外線吸収剤含有ゲル層を無水ケイ酸表面に固着させ、エタノールで十分洗浄した後、減圧乾燥し、パラジメチルアミノ安息香酸2—エチルヘキシル含有シリカコーティング無水ケイ酸を得た。

【0033】次に、金属アルコキシドとしてポリシロキサンオリゴマー(「MKCシリケー

としてエタノール、紫外線吸収剤として

【0036】【紫外線吸収能および吸収スペクトルの測定】次に、本発明の複合粉体の効果を確認すべく、上記実施例1、2、3、4で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体の紫外線吸収能および吸収スペクトルを測定した。測定方法ならびに結果を以下に記載する。

【0037】トランスポアサージカルテープ(幅75mm、3M社製)を貼り付けた専用の試料チャンバーに、試料各25mgを専用のブラシで均一塗布した。このものの紫外線吸収能および吸収スペクトルをSPFアナライザー(LabSpec社製)を用いて測定した。

【0038】実施例1で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体に対する結果を、図1に示した。また比較例1として、各実施例に用いた粉体、つまり無水ケイ酸に対する結果を、図2に示した。

【0039】10カ所(Scan1~10)での測定の結果、実施例1で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体は、中波長紫外線(UV-B: 320~280nm)領域における吸収が一様に認められた。それに対し各実施例に用いた粉体、つまり無水ケイ酸では、中波長紫外線(UV-B: 320~280nm)領域における吸収がほとんど認められなかった。これによって、本発明の複合粉体による紫外線吸収能が確認された。

【0040】【溶出試験】次に、本発明の複合粉体に関し、コーティングした金属酸化物ゲルからの紫外線吸収剤の溶出の程度を、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって確認した。分析条件ならびに結果を以下に記載する。

【0041】該複合粉体1gを精密に量り、エタノールに分散させて、正確に100mlとする。これを室温下で10分間放置した後ろ過し、ろ液を試料溶液とした。このもののHPLCによる分析条件を以下に記載する。

注入量: 1  $\mu$ lカラム: Shim-pack CLC-ODS (6.0mm  $\phi$  × 150mm, 株式会社島津製作所製)

移動相: メタノール/水=70/30

温度: 室温

流量: 1.0ml/min

検出器: 紫外線分光光度計 310nm (「Jasco UV 970」日本分光株式会社製)

【0042】実施例1で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体に対する結果を、図3に示した。また比較例2として、無水ケイ酸・パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル混合物（「UVシリカSB-700/E557K」三好化成株式会社製）に対する結果を、図4に示した。また、これらの溶出試験の結果を表1にまとめた。

【0043】

【表1】

試料	溶出量 (%)
実施例1	6.3
比較例1	100

【0044】実施例1で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体は、コーティングした金属酸化物ゲルからの紫外線吸収剤の溶出が比較例として用いた無水ケイ酸・パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル混合物（「UVシリカSB-700/E557K」三好化成株式会社製）に対する溶出量の53%であり、従来の紫外線吸収剤含有複合粉体に比べ、紫外線吸収剤の溶出がはるかに抑制されていることがわかる。

【0045】〔安全性試験〕次に、本発明の複合粉体の安全性を確認すべく、上記実施例1, 2, 3, 4で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体のヒトパッチテストを行った。試験方法ならびに結果を以下に記載する。

【0046】試験試料は、以下のとおりである。

No.	試験試料
1	実施例1の複合粉体50%, 白色ワセリン50%
2	実施例2の複合粉体50%, 白色ワセリン50%
3	実施例3の複合粉体50%, 白色ワセリン50%
4	実施例4の複合粉体50%, 白色ワセリン50%
5	精製水
6	白色ワセリン

【0047】年齢23歳より57歳にわたる健常成人男性41名を対象とした。いずれも接触アレルギーの既往はなく、背部の皮膚は外見上正常であった。

【0048】絆創膏は、FINN CHAMBERS ON SCANPOR（輸入販売元：大正製薬株式会社）を用いた。

【0049】(1) クローズドパッチテスト

上記の試料は背部に48時間貼付した。除去2時間後と翌日（72時間後）及び翌々日（96時間後）の3回判定を行った。判定は本邦パッチテスト研究会の基準に従い、各反応に評点をつけ、3回判定のうち高い方の評点の総和を各試料毎にまとめ、被験者総数で除した商の百分率をその試料の皮膚刺激指数とした。また、これらの試験結果を表2にまとめた。

【0050】(2) フォトパッチテスト

上記試料を背部に24時間貼付した。除去2時間後にDERMAY UV-A灯(BLB 10灯)を20cmの距離で5分間照射した。この条件での紫外線の照射量は150mJ/cm<sup>2</sup>であった。UVA照射24時間後に、照射部位の反応を非照射部位の反応と比較しながら判定した。非照射部位が陰性の場合は、本邦パッチテスト研究会の基準に従い、非照射部位が陽性を呈する場合にはそれと同等または弱い反応を0(-)、やや強い反応を0.5(±)、強い反応を1.0(+)、明らかに強い反応を2.0(++)とした。なお、UVA照射翌日判定の評点総和を被験者数で除した商の百分率を光毒指数とした。また、これらの試験結果を表3にまとめた。

【0051】(3) 2時間クローズドパッチテスト

上記試料を背部に2時間貼付し、除去10分後に判定を行った。判定は本邦パッチテスト研究会の基準に従い、各反応に評点をつけ、各試料評点総和を被験者総数で除した商の百分率をその試料の蕁麻疹指数とした。また、これらの試験結果を表4にまとめた。

【0052】(4) 判定基準および評点

反応なし	-	0
僅かな紅斑	±	0.5
明らかな紅斑	+	1.0
紅斑湿潤(丘疹)	++	2.0
紅斑湿潤、丘疹、小水疱	+++	3.0
大水疱	++++	4.0

なお、試料の貼付はランダムになるように順序を変えて実施した。

【0053】

【表2】

## &lt;皮膚刺激指数&gt; 48時間クローズドパッチテスト

No.	パッチテスト結果*					評点1	I.	評点2	R (%)	R.	判定**
	-	±	+	++	±						
1	41	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	◎
2	41	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	◎
3	41	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	◎
4	41	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	◎
5	32	4	1	0	3	1	0	5.50	13.41	2.50	44.44
6	40	1	0	0	0	0	0	0.50	1.22	0.00	6.10

(被験者総数=41)

\* &gt; : 48時間後判定最大 否: 72時間後判定最大または両判定同等

\*\* ◎: 安全品 ○: 許容品 △: 要改良品 ×: 危険品

評点1: 皮膚刺激評点 評点2: 残留刺激評点 I: 皮膚刺激指数

R (%): 残留刺激率 R: 残留刺激指数

皮膚刺激指数(I)の値により、以下のように判定した。

5.0以下 → 安全品

5.0~15.0以下 → 許容品

15.0~30.0以下 → 要改良品

30.0以上 → 危険品

【0054】

【表3】

## &lt;光毒指数&gt; 24時間フォトパッチテスト

No.	テスト結果				被験者総数	評点	光毒指数	判定*
	-	±	+	++				
1	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
2	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
3	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
4	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
5	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
6	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎

\* ◎: 安全品 ○: 許容品 △: 要改良品 ×: 危険品

光毒指数の値により、以下のように判定した。

5.0以下 → 安全品

5.0~15.0以下 → 許容品

15.0~30.0以下 → 要改良品

30.0以上 → 危険品

【0055】

【表4】

## &lt;蕁麻疹指数&gt; 2時間クローズドパッチテスト

No.	テスト結果				被験者総数	評点	蕁麻疹指数	判定*
	-	±	+	++				
1	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
2	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
3	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
4	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
5	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎
6	41	0	0	0	41	0.00	0.00	◎

\* ◎: 安全品 ○: 許容品 △: 要改良品 ×: 危険品

蕁麻疹指数の値により、以下のように判定した。

5.0以下 → 安全品

5.0~15.0以下 → 許容品

15.0~30.0以下 → 要改良品

30.0以上 → 危険品

【0056】表2, 3および4からわかるように、ヒトパッチテストのいずれにおいても、該複合粉体の安全性が確認された。

【0057】次に、上記実施例1, 2, 3, 4で得られ

た紫外線吸収剤含有複合粉体を用いて、本発明に係る化粧料を作製した。

【0058】〔処方〕

## 处方例1 パウダーファンデーション

<組成>		重量 (%)
粉体	実施例1で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	10.0
	タルク	5.0
	マイカ	20.0
	セリサイト	40.0
	酸化チタン	10.0
	色顔料	5.0
油相	メチルポリシロキサン	5.0
	スクワラン	3.0
	トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル	2.0
	防腐剤	適量
	酸化防止剤	適量

【0059】粉体を混合し、油相を加え、均一になるまで混合した。これを粉碎機で処理し、金皿に圧縮成型す

る。

【0060】

## 处方例2 両用ファンデーション

<組成>		重量 (%)
粉体	実施例3で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	10.0
	シリコン処理タルク	10.0
	シリコン処理マイカ	20.0
	シリコン処理セリサイト	22.0
	シリコン処理酸化チタン	10.0
	シリコン処理微粒子酸化チタン	7.0
	シリコン処理色顔料	5.0
	ステアリン酸亜鉛	1.0
	ナイロンパウダー	2.0
	メチルポリシロキサン	5.0
油相	スクワラン	3.0
	ラノリン	2.0
	トリイソステアリン酸グリセリル	3.0
	防腐剤	適量
	酸化防止剤	適量

【0061】粉体を混合し、油相を加え、均一になるまで混合した。これを粉碎機で処理し、金皿に圧縮成型す

る。

【0062】

処方例3 W/O型リキッドファンデーション (2層分離タイプ)

	<組成>	重量 (%)
粉体	実施例2で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	10.0
	タルク	3.0
	セリサイト	2.0
	酸化チタン	7.0
	色顔料	2.0
油相	オクタメチルシクロテトラシロキサン	20.0
	ジメチルポリシロキサン	2.0
	トリイソオクタン酸グリセリル	2.0
	ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体	1.5
水相	精製水	バランス
	グリセリン	4.0
	エタノール	7.0
	防腐剤	適量

【0063】油相を加熱溶解した後、粉体を加えて分散させた。加熱溶解した水相を徐々に加えて80°Cで乳化し、これを攪拌しながら室温まで冷却して、液状ファン

デーションを得た。

【0064】

処方例4 O/W型リキッドファンデーション

	<組成>	重量 (%)
粉体	実施例4で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	10.0
	タルク	2.0
	セリサイト	3.0
	酸化チタン	5.0
	色顔料	2.0
水相	ペントナイト	0.5
	1, 3-ブチレングリコール	10.0

トリエタノールアミン	1.0
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルピタン	1.0
精製水	バランス
油相	スクワラン
	ステアリン酸
	モノステアリン酸グリセリル
	液状ラノリン
	防腐剤

【0065】水相に混合粉碎された粉体を攪拌しながら加え、80°Cに保つ。次に、加熱溶解した油相を徐々に加えて80°Cで乳化し、これを攪拌しながら室温まで冷

却して、液状ファンデーションを得た。

【0066】

処方例5 W/O型クリームファンデーション

<組成>		重量 (%)
粉体	実施例1で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	5.0
	セリサイト	8.0
	酸化チタン	5.0
	色顔料	1.5
油相	モノイソステアリン酸ポリグリセリル	3.0
	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1.5
	イソノナン酸イソトリデシル	10.0
	酸化防止剤	適量
水相	精製水	バランス
	1,3-ブチレングリコール	5.0
	防腐剤	適量

【0067】油相の一部と粉体を3本ロールミルにかけ、残りの油相を加え加熱溶解させ、80°Cに保つ。次に、加熱溶解した水相を徐々に加えて80°Cで乳化し、

これを攪拌しながら室温まで冷却して、クリームファンデーションを得た。

【0068】

処方例6 ルースパウダー

<組成>		重量 (%)
粉体	実施例3で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	10.0
	タルク	44.0

合成金雲母	15.0	
架橋型シリコン末	20.0	
色顔料	5.0	
油相	メチルポリシロキサン	2.0
	架橋型メチルポリシロキサン	3.0
	スクワラン	1.0
	防腐剤	適量
	酸化防止剤	適量

【0069】粉体を混合し、油相を加え、均一になるまで混合した。これを粉碎機で処理し、ルースパウダーを得た。

【0070】

処方例7 W/O型サンスクリーン乳液

<組成>		重量 (%)
粉体	実施例1で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	4.0
	実施例2で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	4.0
	タルク	1.0
	酸化チタン	2.0
	酸化亜鉛	1.0
油相	オクタメチルシクロテトラシロキサン	25.0
	ペーフルオロポリエーテル	10.0
	ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体	1.0
水相	グリセリン	2.0
	エタノール	2.0
	精製水	バランス

【0071】油相を加熱溶解した後、粉体を分散させた。加熱溶解した水相を徐々に加えて80°Cで乳化し、これを攪拌しながら室温まで冷却して、サンスクリーン

乳液を得た。

【0072】

## 处方例8 W/O型サンスクリーンクリーム

	<組成>	重量(%)
粉体	実施例2で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	4.0
	実施例4で得られた紫外線吸収剤含有複合粉体	4.0
	タルク	3.0

油相	酸化チタン	4.0
	スクワラン	5.0
	ワセリン	2.0
	ステアリルアルコール	3.0
	ステアリン酸	3.0
	グリセリルモノステアレート	3.0
	ポリアクリル酸エチル	1.0
	酸化防止剤	適量
	防腐剤	適量
水相	1,3-ブチレンジコール	8.0
	精製水	バランス

【0073】粉体を加熱溶解した一部の油相に分散させたものと残りの油相を均一攪拌した後、加熱溶解した水相を徐々に加えて80℃で乳化し、これを攪拌しながら室温まで冷却して、サンスクリーンクリームを得た。

## 【0074】

【発明の効果】 本発明によれば、該複合粉体は、コーティングした金属酸化物ゲルに紫外線吸収剤が内包されているので、紫外線吸収剤が直接皮膚に接する恐れがない。このため、紫外線吸収剤による皮膚刺激、または紫外線吸収剤と紫外線との化学反応の結果生ずる化合物による皮膚刺激を起こす恐れがない。

【0075】また、紫外線吸収剤が金属酸化物ゲルに内包されているので、汗や皮脂などによる皮膚表面への溶出を抑制することができる。このため、該複合粉体本来

の紫外線吸収能を損なうことなく、通常の粉体と同様に化粧料中に配合して、より安全性の高い化粧料を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

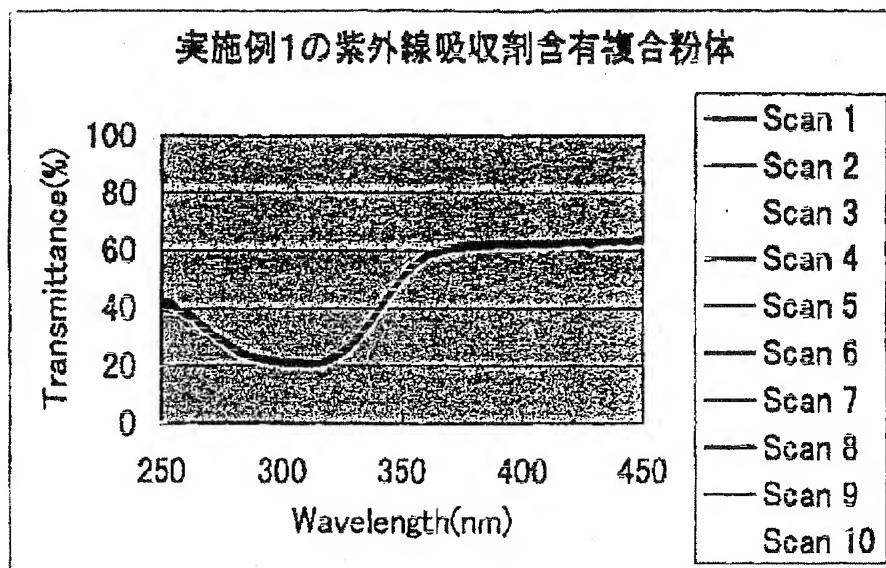
【図1】本発明の一実施例である紫外線吸収剤含有複合粉体(実施例1)の吸収スペクトルである。

【図2】本発明の実施例に用いた粉体(比較例1)の吸収スペクトルである。

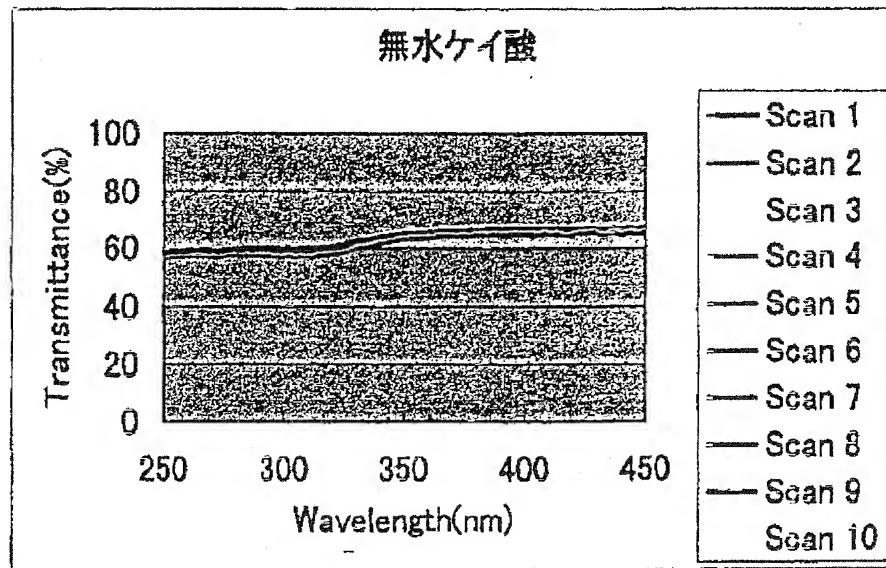
【図3】本発明の一実施例である紫外線吸収剤含有複合粉体(実施例1)に関するHPLCクロマトグラムである。

【図4】比較例2に関するHPLCクロマトグラムである。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成11年4月26日(1999.4.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】本発明の一実施例である紫外線吸収剤含有複合粉体(実施例1)の吸収スペクトルである。

【図2】本発明の実施例に用いた粉体(比較例1)の吸収スペクトルである。

【符号の説明】

符号なし

(12) 2000-44450 (P2000-44450A)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C 0 9 K 3/00

識別記号  
1 0 4

F I  
C 0 9 K 3/00

(参考)

1 0 4 Z  
1 0 4 D

F ターム(参考) 4C083 AB051 AB172 AB211 AB242  
AB432 AB441 AB442 AC012  
AC022 AC061 AC102 AC122  
AC242 AC422 AC542 AC812  
AC931 AD072 AD092 AD152  
AD162 AD172 AD512 BB24  
BB25 BB42 CC01 CC12 CC19  
DD17 DD23 DD32 DD41 EE10  
EE17 FF05  
4G072 AA28 AA41 BB05 CC13 GG01  
GG02 HH30 JJ11 KK01 MM01  
MM02 MM21 PP17 RR05 RR12  
UU30